

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

Karl Kalev Türk

**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE MN_4
MAKROTSÜKLILISTE ÜHENDITEGA MODIFITSEERITUD
SÜSINIKNANOMATERJALIDEL**

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2015

SISUKORD

SISSEJUHATUS.....	4
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	5
1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine.....	5
1.2 Hapniku redutseerumine süsiniknanotorudega modifitseeritud elektroodidel.....	6
1.3 Hapniku redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidiga modifitseeritud elektroodidel .	7
1.4 Hapniku redutseerumine grafeeni ja süsiniknanotorude komposiitmaterjaliga modifitseeritud elektroodidel	8
1.5 Hapniku redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalidel	9
2. EKSPERIMENDI METOODIKA	11
2.1 Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine.....	11
2.2 Redutseeritud grafeenoksiidi valmistamine	12
2.3 FePc/MWCNT-rGO ja CoPc/MWCNT-rGO katalüsaatorite valmistamine.....	12
2.4 Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine FePc/MWCNT-rGO ja CoPc/MWCNT-rGO katalüsaatoritega.....	13
2.5 Modifitseeritud elektroodide pinna koostise uuringud.....	13
2.6 Modifitseeritud elektroodide pinna morfoloogia uuringud.....	14
3. TULEMUSED JA ARUTELU.....	15
3.1 MN_4 makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT pinna morfoloogia.....	15
3.2 MN_4 makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT pinna keemiline koostis	17
3.3 Hapniku redutseerumine MN_4 /rGO/MWCNT katalüsaatoritega modifitseeritud elektroodidel leeliselises keskkonnas	20
3.4 Hapniku redutseerumine MN_4 /rGO/MWCNT katalüsaatoritega modifitseeritud elektroodidel happelises keskkonnas	24
KOKKUVÕTE.....	27
SUMMARY	28

KASUTATUD KIRJANDUS	29
TÄNUAVALDUS.....	35

SISSEJUHATUS

Ühiskonna aina suurenev surve rohelisema energia kasutamiseks on sundinud teadlasi uute energiaallikate otsingule. Kütuseelement on fossiilkütuste asendamiseks üks parimaid lahendusi. Madalatemperatuurised kütuseelemendid nagu prootonvahetusmembraaniga ja anioonvahetusmembraaniga kütuseelemendid, mis muudavad keemilise energia elektrienergiaks ja soojuseks, on saanud viimastel aastatel alternatiivse energiaallikana palju tähelepanu. Kütuseelemendi eeliseks loetakse madalaid emissioonitasusid ja kõrget efektiivsust. Samamoodi on nad parimaks valikuks mitmesugustele kaasaskantavatele, statsionaarsetele ja transpordirakendustele, kuna kütuseelementidel on kõrge võimsustihedus ja võrdlemisi madalad töötemperatuurid.

Kütuseelementides on kõige enam kasutatavateks ja aktiivsemateks hapniku redutseerumise katoodi katalüsaatoriteks plaatina ja selle sulamid. Mainitud katalüsaatorite kasutamise negatiivseteks kõrvalaspektideks on aga plaatina kõrge hind ja ebapiisav stabiilsus. Eeltoodud põhjustel ja vähese leidumise tõttu maakoos on hakatud otsima mitteväärismetallidel põhinevaid katalüsaatoreid, millel oleks kõrge elektrokatalüütiline aktiivsus ja stabiilsus kütuseelemendi tingimustes.

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerimist pürolüüsitud MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud redutseeritud grafeenoksiidi ja mitmeseinaliste süsinikkanotorude komposiitmaterjalil.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi tsüklilise voltamperomeetria ja pöörleva ketaselektroodi abil. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised teostati potentsiodünaamilisel meetodil. MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud mitmeseinaliste süsinikkanotorude ja redutseeritud grafeenoksiidi komposiitmaterjali pinda uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja läbistuselektronmikroskoobi abil. Materjali keemilist koostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopia ja mikro-Raman spektroskoopia abil.

Töö eesmärk on uurida MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud süsinikkomposiitmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust nii leeliselises kui ka happelises keskkonnas.

1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine on väga aeglane reaktsioon kõikide pH väärtuste korral ning seetõttu on vaja leida katalüsaator, mis seda reaktsiooni kiirendaks ning reaktsioonibarjääre alandaks nii happelises kui ka aluselises keskkonnas. Varasemalt on elektrokeemilist redutseerumisreaktsiooni uuritud mitmesugustel erinevatel elektrodimaterjalidel, nagu plaatina, kuld, elavhõbe, hõbe, ning mitmetel süsinikmaterjalidel. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist mõjutavad nii elektrodimaterjali omadused, elektroodi potentsiaal kui ka lahuse keskkond [1-4]. Hapniku redutseerumisprotsessi saab liigitada kaheelektroniliseks või neljaelektroniliseks reaktsiooniks.

Leeliselises lahuses toimuvad reaktsioonid:



Happelises lahuses toimuvad reaktsioonid:



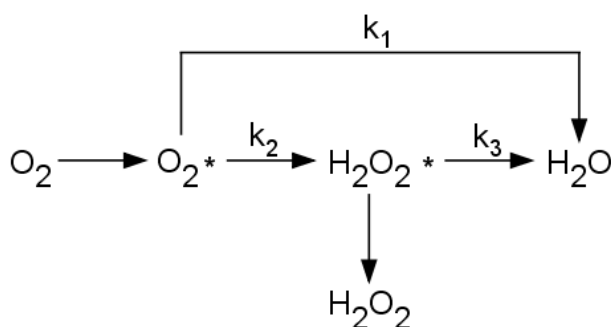
E_0 on elektroodi standardpotentsiaal ning kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi suhtes 25 °C juures.

Hapniku neljaelektroniline redutseerumine on hapnik-hapnik sideme kõrge stabiilsuse tõttu aeglane reaktsioon ning seetõttu toimub neljaelektroniline redutseerumine vaid vähestel metallidel. Hapniku kaheelektronilisel redutseerumisel tekib aga vesinikperoksiid, mis on kütuseelemendi katalüsaatoreid silmas pidades ebasobiv reaktsioon ja seda peamiselt kahel

põhjusel. Esiteks ei vabane kaheelektronilise reaktsiooni korral kogu O=O sideme dissotsiatsioonienergia. Samuti on H₂O₂ kütuselementide polümeerelektrolüütmembraanide lagundajaks [5].

Kirjanduse põhjal toimub aluselises lahuses raudftalotsüaniiniga (FePc) modifitseeritud süsinikmaterjalil eelistatult neljaelektroniline redutseerumine, samal ajal kui koobalt ftalotsüaniiniga (CoPc) modifitseeritud C-materjalil toimub kaheelektroniline redutseerumine. Lisaks järeldati, et kaheelektroniline või neljaelektroniline reaktsiooni tee sõltub H₂O₂ adsorptsioonist materjali pinnale. Tuleb silmas pidada ka OH⁻ adsorptsiooni katalüsaatoripinnale, mis on oluline materjali stabiilsuse seisukohast. Tihedusfunktsionaali teooria põhjal on arvatud, et FePc ja CoPc ühendi molekulidel on eelistatud OH⁻ adsorptsioon võrreldes hapnikuga. OH⁻ pinnale kogunemise tõttu väheneb katalüütiliselt aktiivsete tsentrite arv ning seega on pärsitud ka hapniku redutseerumine. [6]

Joonisel 1 on toodud hapniku redutseerumise üldskeem [5].



Joonis 1. Hapniku redutseerumise lihtsustatud skeem happelises lahuses. k_i tähistab vastavaid kiiruskonstante ja * näitab adsorbeerunud olekus olevaid O₂ ja H₂O₂.

1.2 Hapniku redutseerumine süsiniknanotorudega modifitseeritud elektroodidel

Alates süsiniknanotorude (*carbon nanotubes*, CNT) avastamisest Iijima poolt 1991. aastal [7] on see materjal saanud märkimisväärset tähelepanu nii fundamentaal- kui ka rakendusteaduses [8]. CNT-d kujutavad endast silindrikujulisi grafeeni kihte, mis on enamasti mõlemast otsast suletud [9]. Süsiniknanotorude üheks uuringusuunaks on nende kasutamine heterogeense katalüüsi katalüsaatorikandjana tänu nende heale elektrijuhtivusele, suurele eripinnale, heale keemilisele stabiilsusele ning korrosioonikindlusele [10, 11].

Varasemalt on Britto jt leidnud, et hapniku elektrokatalüütilise redutseerumise aktiivsus metallidega (Ag, Pd) modifitseeritud nanotorudel on kõrgem kui sama metalliga modifitseeritud grafiidil või klaassüsinikelektroodidel [12]. Samuti on Che jt näidanud, et Pt nanoosakestega täidetud süsiniknanotorude membraanid näitavad kõrget elektrokatalüütilist aktiivsust [13].

Võrreldes teise aktiivset kasutust leidnud kõrge eripinnaga süsinikkatalüsaatorikandjaga (*carbon black*) on mitmeseinalistest süsiniknanotorudest (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) moodustunud katalüsaatorikihil head reagentide/saaduste transporditingimused, parem elektrijuhtivus, väiksem lisandite arv ja suurem korrosioonikindlus. Samamoodi on võrreldud süsiniknanotorusid teiste süsinikul põhinevatel katalüsaatorikandjatega nagu *Vulcan XC-72*, *Ketjenblack-300J* ja *Black Pearl 2000*. Selleks modifitseeriti kõik eelpool mainitud erinevad katalüsaatorikandjad PANI-Fe-ga ning mõõdeti O₂ redutseerumise võimet ja vastupidavust. Selgus, et kõigi eeltoodud materjalide elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel on peaaegu sama. Võrreldes materjalide stabiilsust selgub, et MWCNT baasil katalüsaatormaterjal ei näita aktiivsuse vähenemist isegi 500 h möödumisel. [14]

Hapniku redutseerumist mõjutavad ka süsiniknanotorudes olevad metallilised lisandid, mis on sinna jäänud CNT sünteesi käigus. Lisandite täielik eemaldamine on sageli võimatu isegi pärast mitmeid puhastamisprotsesse. Puhastamine mõjutab hapniku redutseerumist enim happelises keskkonnas. Samuti on kindlaks tehtud, et CNT puhastamise käigus tekib nanotorude pinnale juurde hapnikurikkaid funktsionaalrühmi, mis on happelises keskkonnas hapniku redutseerumise suhtes mitteaktiivsed [15, 16].

Süsiniknanotorudel on omadus vesikeskkonnas puntrasse koonduda [17], mis vähendab aktiivset eripinda ja katalüütilist võimet. CNT paremaks disperseerumiseks saab pinda mittekovalentselt modifitseerida seondades sellele polümeere või pindaktiivseid aineid [17].

1.3 Hapniku redutseerumine redutseeritud grafeenoksiidiga modifitseeritud elektroodidel

Sarnaselt süsiniknanotorudele on ka grafeeni nanoliistakud (*graphene nanosheets*, GNS) struktureeritud süsinikmaterjal, mida saab kasutada katalüsaatorikandematerjalina

kütuseelementides. Grafeenil on unikaalne 2D struktuur, mis on ühe aatomi paksune ja koosneb omavahel ühendatud sp^2 süsinikuaatomitest. GNS muudavad heaks katalüsaatorimaterjaliks suur eripind (teoreetiline $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ja kõrge laenguülekande kineetika [18, 19].

Grafeeni saadakse põhiliselt kolmel viisil, milleks on mehaaniline eemaldamine grafiidilt kihi kaupa, keemiline süntees või keemilise aurufaasist sadestamise (*chemical vapour deposition*, CVD) meetodil [20]. Redutseeritud grafeenoksiid (rGO) saadakse grafeenoksiidi keemilisel või termilisel töötlemisel. Võrreldes rGO-d grafeeniga, millel on üldiselt väga vähe defekte ning need asuvad planaarse tasapinna ääres, on rGO-l redutseerumise tulemusena rohkem ebakorrapärasusi ning parem elektrijuhtivus. [20]

Vaatamata materjali suurepärasele omadustele olla mitteväärismetallide katalüsaatorikandja, on seni saadud grafeenil baseeruvate katalüsaatorite hapniku redutseerumise aktiivsused happelises keskkonnas tagasihoidlikud, olles võrreldavad teiste süsinikkandjatele sünteesitud katalüsaatoritega [21]. Brownson jt on pakkunud välja teooria, et grafeen ei pruugi olla tasapinnalise materjalina hea elektroniülekandja ning aeglustab reaktsiooni kineetikat [22]. Lisaks sellele paakuvad grafeeni lehed van der Waalsi jõudude tõttu kergesti kokku [21]. Grafeeni lehtede kokkupaakumine takistab reagentide transporti katalüsaatorkihis ja vähendab katalüütiliselt aktiivsete tsentrite osakaalu hapniku redutseerumisreaktsioonis [21].

1.4 Hapniku redutseerumine grafeeni ja süsiniknanotorude komposiitmaterjaliga modifitseeritud elektroodidel

Viimasel ajal on tehtud mitmeid uurimistöid uudsete ning innovatiivsete süsinikul põhinevate komposiitmaterjalide sünteesimiseks või nende olemasolevate omaduste muutmiseks. Komposiitmaterjalide näol on suur valik kõrge aktiivsusega materjale nii patareide, kütuseelementide kui ka superkondensaatorite jaoks [23-25]. Üheks uuritud komposiitmaterjaliks on grafeeni ja süsiniknanotorude segu. Kuna grafeeni katalüsaatormaterjalina kasutamise kõige problemaatilisem aspekt on selle materjali kokkupaakumine, siis kokkupaakumise vältimiseks on üks võimalustest kasutada grafeeni ja süsiniknanotorude komposiitmaterjali. Süsiniknanotorud tekitavad grafeeniliistakute vahele tühimikud, mis võimaldavad paremat reagentide transporti, elektronide ülekannet ja hoiavad

ära grafeenikihtide van der Waalsi interaktsioonide tõttu kokkupaakumise [21, 26]. Seetõttu mängib komposiitmaterjali ehitus ja katalüsaatorikandja valik olulist osa edasises elektrokatalüüsi protsessis. Katalüsaatori sünteesiprotsess ning edasine töötlemine mõjutavad funktsionaalrühmade seondumist kandjaga ning seeläbi ka elektrokatalüütilist aktiivsust [10].

Tüüpiliselt valmistatakse redutseeritud grafeenoksiidi-süsiniknanotorude (rGO-CNT) komposiitmaterjal kas puhaste või oksüdeeritud nanotorude ja grafeeni dispergeerimise ja sellele järgneva kuivatamise tulemusel [24].

Samuti on võimalik rGO-CNT komposiitmaterjali luua CVD meetodil. Kõigepealt sünteesitakse grafeen ning viiakse katalüsaatormaterjali osakesed grafeeni pinnale. Seejärel sadestatakse peale süsiniknanotorud. Vaatamata meetodi lihtsusele, on selle jaoks vaja CVD aparatuuri ja kõrget temperatuuri nanotorude sadestamiseks. [24]

Grafeeni ja süsiniknanotorude komposiitmaterjali on tänu selle suurepärastele omadustele kasutatud näiteks lämmastikuga [21, 24] ja seleeniga dopeeritud [25] mittemetallkatalüsaatorite valmistamiseks.

1.5 Hapniku redutseerumine raud- ja koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud süsinikmaterjalidel

Plaatina vähese leidumise tõttu maakoos ning sellest tuleneva kalli hinnaga seoses on hakatud uurima alternatiivseid mitteväärismetallkatalüsaatoreid, sealhulgas MN_4 -makrotsüklitel põhinevaid katalüsaatoreid. 1976. aastal avastas Jahnke jt, et pürolüüsil paranesid metalli makrotsüklite katalüütiline aktiivsus ja stabiilsus [27].

Ühed kõige enam uuritud MN_4 -makrotsüklilised ühendid on raud- ja koobaltftalotsüaniin ($FePc$ ja $CoPc$), kuna nad on odavad ja suhteliselt aktiivsed [10]. On teada, et Fe ja Co ftalotsüaniinil on omadus redutseerida hapnikku $4e^-$ reaktsioonitee kaudu, ilma vahepealse peroksiidi tekketa [28, 29]. Alates pürolüüsi mõju avastamisest MN_4 -makrotsüklite katalüütilisele aktiivsusele ja stabiilsusele on pürolüüsiprotsessi järjepidevalt uuritud, et tuua selgust kuumutamisel toimuvatesse katalüütiliselt aktiivsete tsentrite struktuuri muutustesse [30]. On selgunud, et pürolüüsi käigus tekib siirdemetalli makrotsüklil lämmastiku kaudu side süsinikmaatriksiga [30]. MN_4 -makrotsükli sisemine struktuur jääb seejuures muutumatuks

ning käitub katalüütilise tsentrina hapniku redutseerumisreaktsioonis [30]. Lalande jt on uurinud nii pürolüüsitud kui pürolüüsimate raudftalotsüaniini suurepinnalisel süsinikmaterjalil (*carbon black*) ja järeldanud, et pürolüüsimate katalüsaatorid on kõige aktiivsemad, aga enamik neist ei ole kütuseelemendis isegi lühiajaliselt stabiilsed [31]. Uuringutega on kindlaks tehtud, et kõige parem temperatuur siirdemetallide makrokomplekside pürolüüsiks inertses keskkonnas on 600-1000 °C [32]. Neid makrokomplekse kasutatakse katalüütiliselt aktiivsete ja stabiilsete O₂ redutseerumise katalüsaatoritena. Parim temperatuur pürolüüsiks sõltub MN₄ makrotsüklite valikust [33, 34]. Kõrgematel temperatuuridel kui 800 °C on täheldatud katalüütilise aktiivsuse vähenemist ning samal ajal materjali stabiilsuse suurenemist [35]. Kuigi kuumutamise positiivne mõju katalüütilisele aktiivsusele on selge, on pürolüüsi efekti põhjused hapniku redutseerumise protsessis ja mõju stabiilsusele siiski ebaselge. Vaatamata pikaajalisele siirdemetallide makrotsüklite uurimisele pole veel suudetud luua ühest teooriat, milline on katalüsaatori reaalne struktuur pärast pürolüüsi. Wiesneri teooria kohaselt on pürolüüsil adsorbeerunud MN₄ makrotsüklilise ühendi metalliioonid makrotsükli lagundajad ja uue katalüütiliselt aktiivse süsiniku vormi tekitajad [36]. On täheldatud, et katalüütiline aktiivsus ei sõltu niivõrd makrotsüklilisest struktuurist, kui just MN₄-makrotsüklites leiduvast metallist ja lämmastiku hulgast [37].

Mitmed uuringud on näidanud, et süsinikmaterjal kui katalüsaatorikandja, mis on modifitseeritud protoneeritud MN₄ makrotsüklitega, on suurema disperseeritavusega ja aitab suspendeerida juba kokku paakunud katalüsaatormaterjali [38, 39]. Silva jt on leidnud odava ja lihtsa viisi katalüsaatori suspensiooni valmistamiseks ja elektroodidele kandmiseks. Selleks tuleb CoPc-st ja oksüdeeritud üheseinalistest süsiniknanotorudest (SWCNT) koosnev segu vaid disperseerida Milli-Q vees ultrahelitoetluse abil [40]. Nende eelnevad teadustööd on näidanud, et ftalotsüaniini makrotsükliid on kinnitunud süsinikmaterjalile π - π interaktsioonide kaudu, mis on väga tugevad. Isegi hilisem töötlemine erinevate solventidega ja ultraheliga ei suuda eemaldada adsorbeerunud molekule [41].

Osa metallokompleksidega modifitseeritud katalüsaatoreid on võimelised teatud tingimustel konkureerima Pt/C materjali aktiivsusega [33]. Mitmesugused MN₄-makrotsüklitega modifitseeritud süsinikmaterjalid on näidanud häid omadusi leeliselises keskkonnas ning on tunduvalt kehvema elektrokatalüütilise aktiivsusega happes. Seetõttu uuritakse hapniku elektrokeemilist redutseerumist neil materjalidel esmajoones leeliselise kütuseelemendi tingimustes [26, 42].

2. EKSPERIMENDI METOODIKA

2.1 Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimine

Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit. Pöörleva ketta seade EDI101 oli varustatud süsteemiga CTV101 (Radiometer), mis võimaldas kontrollida pöörlemiskiiruse konstantsust. Töös kasutati järgmisi elektroodi pöörlemiskiirusi: 360; 610; 960; 1900; 3100 ja 4600 p min⁻¹. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mõõtmised viidi läbi potentsiodünaamilisel meetodil, kasutades potentsiaali laotuskiirust (ν) 10 mV s⁻¹. Mõõtmised viidi läbi viiekaelalises klaasist mõõterakus ruumalaga 100 cm³.

Nanotorudega modifitseerimiseks kasutati klaassüsinikelektroodi (GC-20SS, Tokai Carbon) pindalaga 0,2 cm². Elektroodide tööpinda lihviti peene abrasiivpaberiga (P1200) ning poleeriti 1 µm ja 0,3 µm osakeste läbimõõduga alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler). Elektroode puhastati ultrahelivannis (Branson 1510) 2-propanoolis 5 min ja seejärel Milli-Q vees 5 min.

Hapniku elektrokeemilise redutseerumise uurimisel kasutati klaassüsinikelektroodide pinna modifitseerimiseks katalüsaatormaterjali suspensioone etanoolis. Elektroodide pinna modifitseerimiseks leeliselises keskkonnas lisati suspensioonile ionomeeri AS-04 (Tokuyama Corp. 0,25% lahus) ja happelises keskkonnas Nafioni (Aldrich, 0,5% lahus).

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH ja 0,5 M H₂SO₄ lahuses. Kõigi vajalike lahuste valmistamisel kasutati Milli-Q vett (Millipore, Inc.). Töölahused valmistati KOH (pro analysi, Merck) tablettidest ja H₂SO₄ (96%, Merck) lahusest. Lahuste hapnikuvabaks saamiseks kasutati argooni (99,999%, AGA). Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahus hapnikuga (99,999%, AGA).

Võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (*saturated calomel electrode*, SCE), edaspidi on töös potentsiaalid antud selle suhtes. Abielektroodiks oli platinatraad, mis oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga. Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT10 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks *General Purpose Electrochemical System* (GPES) tarkvara.

2.2 Redutseeritud grafeenoksiidi valmistamine

Grafiitoksiid valmistati grafiitpulbrist modifitseeritud Hummersi meetodil [43, 44]. Lühidalt, 500 ml kolbi kaaluti 0,5 g grafiitpulbrit (mikromeetrise suurusega, diameetriga $<2\ \mu\text{m}$, 2-6 nm paksusega, eripindalaga $750\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$, süsinikusisaldus 95,5% massiprotsenti, Sterm Chemicals), lisati 0,25 g NaNO_3 (Merck) ja 12 ml H_2SO_4 (96%, Merck), misjärel jahutati segu jäävannil 30 min. Samal ajal lahust jõuliselt segades lisati aeglaselt 1,5 g KMnO_4 (Merck) ning jälgiti, et suspensiooni temperatuur ei ületaks $10\ ^\circ\text{C}$. Seejärel eemaldati jäävann ning suspensioon viidi toatemperatuurini ($23\pm 1\ ^\circ\text{C}$), kus see seisis 2-3 h täieliku grafiitpulbri oksüdeerimiseni. Järgmisena lisati aeglaselt 25 ml vett ning segati 30 min jooksul. Edasi suspensioon lahjendati 50 ml sooja deioniseeritud veega ning lisati 5 ml H_2O_2 (30%, Merck) permanganaatioonide täielikuks eemaldamiseks. Saadud suspensioon filtreeriti ja pesti korduvalt deioniseeritud veega. Filtreerimisest saadud tahke pruunikas materjal disperseeriti deioniseeritud vees, mis sisaldas molekulaarsõelu soovimatute ionide eemaldamiseks. Lõpuks viidi läbi uuesti filtreerimine ja lõplik saadus kuivatati õhu käes.

Grafeenoksiid (GO) valmistati grafiitoksiidist 5 h vältel ultrahelivannis töötlemise ($22\ \text{kHz}$) tulemusel. Jälgiti, et suspensiooni temperatuur ei tõuseks üle $40\ ^\circ\text{C}$. Suspensiooni hoiti 48 h suuremate osakeste settimiseks. Seejärel viidi läbi 8 h pikkune tsentrifuugimine kiirusel $6000\ \text{p}\ \text{min}^{-1}$. Pärast tsentrifuugimist dekanteeriti pealmine osa.

Redutseeritud grafeenoksiid (rGO) valmistati toatemperatuuril GO keemilisel redutseerumisel, kasutades redutseerivaid ühendeid (Fe/HCl). Tüüpilises eksperimendis kaaluti 1 g Fe pulbrit ja 20 ml 37% HCl (37%, Merck) katseklaasis olevasse 100 ml GO suspensiooni. Suspensiooni segati jõuliselt 6 h täieliku GO redutseerumiseni. Seejärel lisati 15 ml HCl liigse rauapulbri eemaldamiseks. Viimaks filtreeriti segu ning saadi kätte rGO nanoliistakud, mida pesti korduvalt deioniseeritud vee ja etanooliga. Lõplik saadus disperseeriti deioniseeritud vees.

2.3 FePc/MWCNT-rGO ja CoPc/MWCNT-rGO katalüsaatorite valmistamine

Antud töös kasutati kommertsiaalset päritolu mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (MWCNT, puhtus $> 95\%$, diameeter $30 \pm 10\ \text{nm}$, pikkus $5 - 20\ \mu\text{m}$), mis soetati NanoLab-ist, Inc., (Brighton, USA). Nanotorusid töödeldi kontsentreeritud väävelhappe ja lämmastikhappe segus (1:1, v/v),

kuumutades neid püstjahutiga varustatud nõus 2 h 55 °C juures ning seejärel 3 h 80 °C juures. Seejärel pesti nanotorusid Milli-Q (Millipore, Inc) veega tsentrifuugides (3000 p min^{-1} , 10 min), protseduuri korralti ning nanotorud suspendeeriti Milli-Q vees. Lõpuks kuivatati süsiniknanotorusid toatemperatuuril vaakumis 15 h vältel.

Metalloftalotsüaniinide füüsikaliseks adsorptsiooniks süsinikmaterjali pinnale võeti 40 mg rGO-d ja 40 mg MWCNT-d 40 ml etanoolis, mida töödeldi ultrahelivannis 1h. Seejärel lisati 27 mg või 80 mg FePc-i või CoPc-i vastavalt aluselises või happelises keskkonnas mõõtmiseks ning suspensiooni töödeldi veel üks tund ultrahelis. Homogeenne lahus pandi keraamilisse laevukesse ning kuivatati 65 °C juures vaakumis ning pürolüüsiti 800 °C juures 2 h inertgaasi keskkonnas. Seejärel ahi jahutati toatemperatuurini ja koguti produkt.

2.4 Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine FePc/MWCNT-rGO ja CoPc/MWCNT-rGO katalüsaatoritega

Klaassüsinikelektroodid modifitseeriti katalüsaatormaterjalist tehtud suspensiooni abil. Antud töös tehti suspensioonid kontsentratsiooniga 1 mg ml^{-1} etanoolis, millele lisati vastavalt ionomeeri AS-04 või Nafioni. Kõiki suspensioone töödeldi ultrahelivannis 1 h. Suspensioon kanti elektroodile pipeteerimise teel kokku 20 μl ($4 \times 5 \mu\text{l}$) ja kuivatati ahjus, seega nominaalne katalüsaatormaterjali kogus elektroodil oli $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$. AS-04 ja Nafion on polüelektrolüüdid, mille eesmärk oli süsiniknanomaterjalide suspendeerumisele kaasaaitamine. Lisaks imiteerib antud ionomeeride kasutamine reaalselt kütuseelementide töökeskkonda. Nafioni kontsentratsioon suspensioonis oli 0,5% ja AS-04 0,25%.

2.5 Modifitseeritud elektroodide pinna koostise uuringud

Pinna koostise uuringud viidi läbi mikro-Ramani spektromeetriga (inVia, Renishaw) ja röntgenfotoelektron-spektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) meetodil. Ramani hajuskiirguse mõõtmiseks kasutati laserit lainepikkusega 514 nm ja mõõdeti 10% maksimaalsest intensiivsusest. Ramani spektroskoopia mõõtmiseks modifitseeriti räniplaadid katalüsaatormaterjalidega. XPS analüüsiks kasutati klaassüsinikplaati ($1,1 \times 1,1 \text{ cm}^2$) ning mõõtmiseks rakendati SCIENTA SES-100 spektromeetrit kasutades Al K α röntgenkiirte

allikat (intensiivsusega 1486,6 eV). Materjali mõõdeti röntgenkiirguse suhtes 90° nurga all ning kiirgusallika võimsus oli 300 W. Rõhk analüüsikambris oli alla 10^{-9} torri.

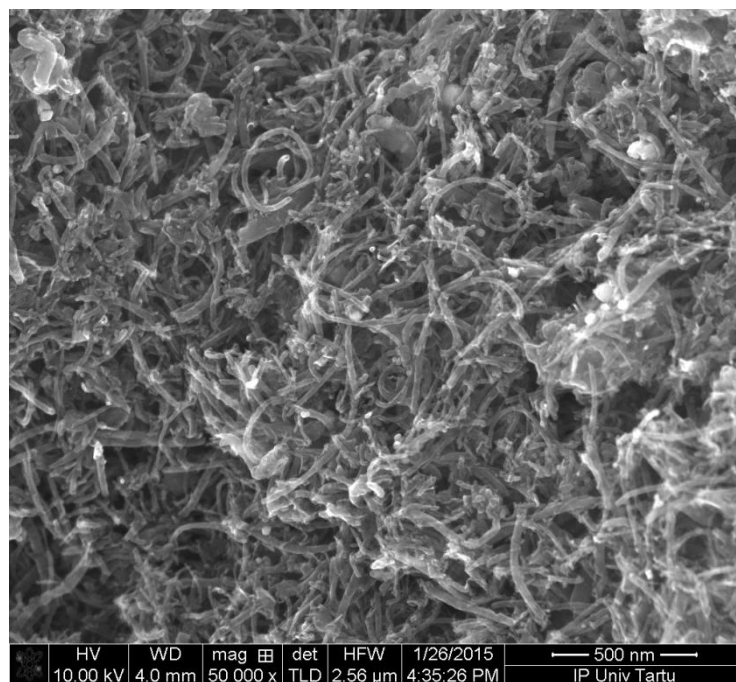
2.6 Modifitseeritud elektrootide pinna morfoloogia uuringud

Valmistatud materjale analüüsiti kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoobiga (*scanning electron microscopy*, SEM) HR-SEM, Helios 600 (FEI). Läbistuselektronmikroskoopia (*transmission electron microscopy*, TEM) mõõtmised viidi läbi TITAN Themis 200 töörežiimi pingega 200 kV. TEM analüüside tarvis valmistati katalüsaatormaterjali suspensioon etanoolis, mis töödeldi ultrahelivannis ning tilk suspensiooni kanti süsinikkilega kaetud võrele.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

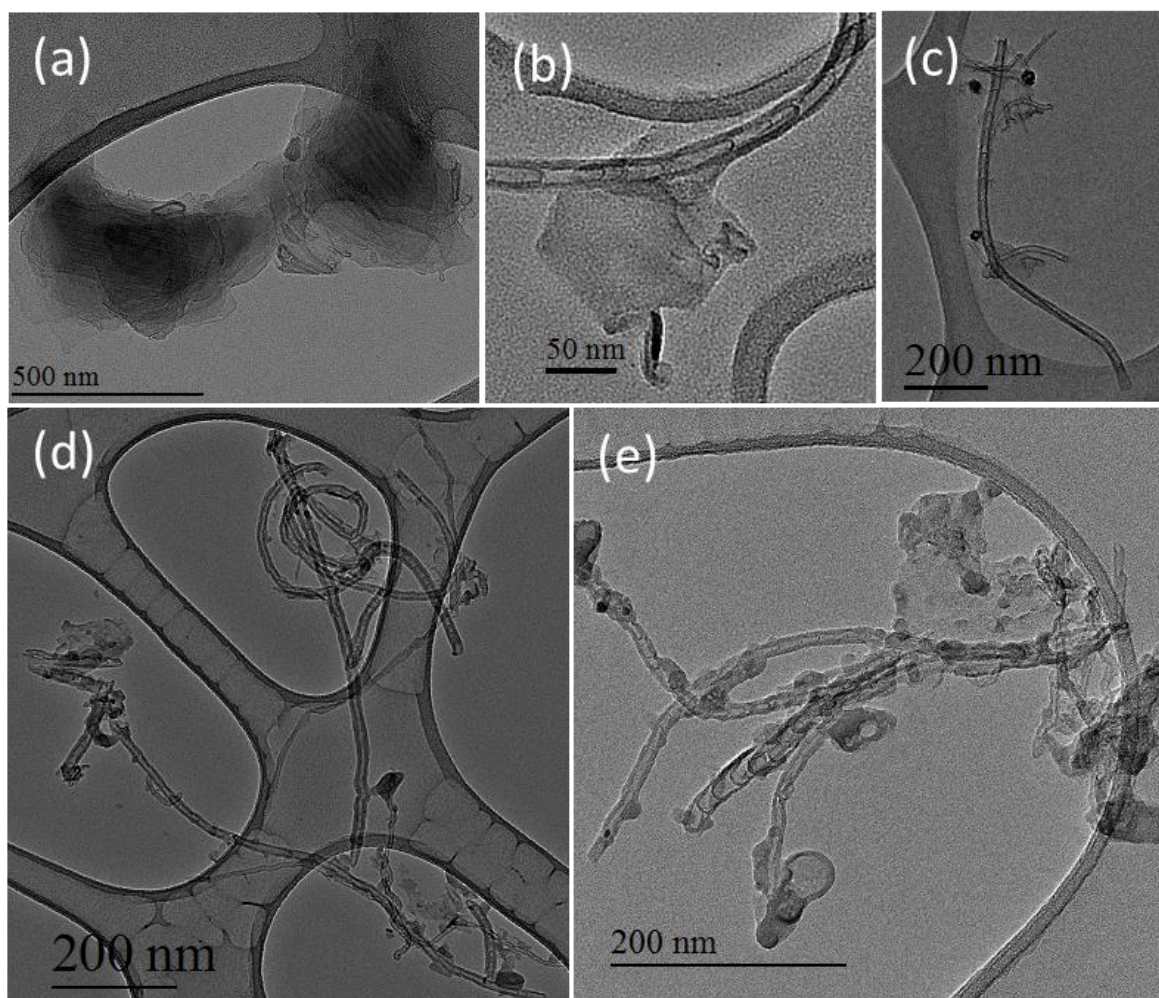
3.1 MN_4 makrotsükliitega modifitseeritud rGO/MWCNT pinna morfoloogia

Fe ja Co ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT komposiitmaterjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Joonisel 2 on toodud Co ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT katalüsaatormaterjaliga kaetud klaassüsinikelektroodi mikrofoto. On näha, et pealmine kiht koosneb üksikutest nanotorudest ja suurematest nanotorude aglomeraatidest ning kuni paarisaja nanomeetri suurustest grafeeniliistakutest. Samuti on näha, et grafeeni kihid paiknevad vaheldumisi mitmeseinaliste süsiniknanotorudega. Võib täheldada, et katalüsaatormaterjalis puuduvad suuremad amorfse süsiniku osakesed. On teada, et grafeen kui kahedimensionaalne materjal kipub läbi π - π interaktsioonide kokku paakuma, mis põhjustab katalüütiliselt aktiivsete tsentrite blokeerumist katalüsaatoril. $\text{MN}_4/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ materjali puhul suuremat kokkupaakumise efekti näha ei ole, kuid arvatavasti see antud materjali puhul siiski mingil määral esineb. Kuna pilt on tehtud vaid piiratud elektroodi alast, siis ei ole paakumise mitteesinemist kogu materjali ulatuses võimalik väita. Küll aga saab öelda, kokkupaakumist on suures osas suudetud vältida, sidudes grafeeni liistakud vaheldumisi mitmeseinaliste süsiniknanotorudega.



Joonis 2. Skaneeriva elektronmikroskoobi mikrofoto CoPc/rGO/MWCNT materjalist.

Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogiat uuriti ka läbistuselektronmikroskoobiga. rGO/MWCNT morfoloogiat uurides on näha, et enamik grafeenist on hästi dispergeerunud süsiniknanotorudega, aga samas on olemas ka kohti, kus grafeen on paakunud mitmekihiliseks. Joonisel 3a on näha Mauree-efekti olemasolu rGO liistakutel, mis viitab sellele, et grafeenikihid on kristallograafiliselt orienteeritud samal tasapinnal. Selline grafeenikihtide vahel olev korrapärane orientatsioon puudub, kui süsiniknanotorud on asetunud grafeeni kihtide vahele. CoPc/rGO/MWCNT katalüsaatoril (joonis 3b ja 3c) on näha bambuse sarnast süsiniknanotoru struktuuri (joonis 3b) koos 2- või 3-kihilise grafeeniga. Grafeeniliistakute suurus proovis oli umbes 100 nm. Joonisel 3c on näha Co nanoosakesi suurusega 10 nm. Lisaks on samalt pildilt veel näha koobalti ja grafeeni nanoosakesi, mis on kinnitunud kindlatele kohtadele süsiniknanotorudel.



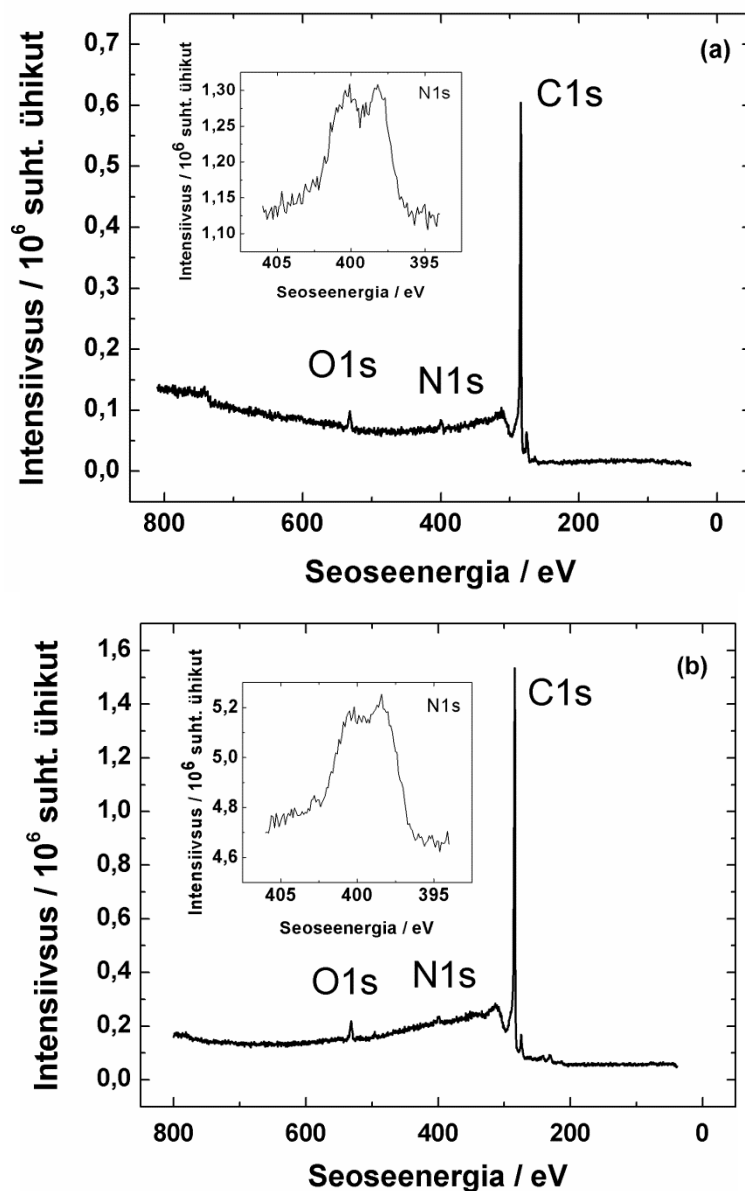
Joonis 3 TEM mikrofoto (a) rGO, (b) ja (c) Co ftalotsüaniini, (d) ja (e) Fe ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT komposiitmaterjalist.

Joonisel 3d oleval FePc/rGO/MWCNT komposiitmaterjalil võib eristada erinevaid defekte nanotorude juures ning nanotorude keerdumist. TEM mikrofotolt näeb ka seda, et võrreldes koobaltftalotsüaniiniga modifitseeritud materjaliga on grafeeni liistakud koos süsiniknanotorudega rohkem disperseerunud. Joonisel 3e on raua nanoosaksed (tumedad laigud) suurusega ligikaudu 10 nm. Mõlemal ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT komposiitmaterjalil puuduvad jäljed grafeeni kokkupaakumisest. See näitab, et süsiniknanotorude lisamine aitas grafeeniliistakud üksteisest eraldada.

3.2 MN₄ makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT pinna keemiline koostis

MN₄-makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT komposiitmaterjali pinna keemilist koostist analüüsiti röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodil. Joonistel 4a ja 4b on esitatud pürolüüsitud CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT materjalide XPS spektrid. Mõlemalt spektrilt on võimalik eristada nelja piiki, mis vastavad süsinikule, süsiniku satelliitpiigile, hapnikule ja lämmastikule. Koobalti ja raua piigid on spektritelt puudu arvatavasti liiga väikese metalli sisalduse tõttu proovis, mis jääb allapoole XPS meetodi määramispiiri. Jooniste 4a ja 4b sees olevate kõrglahutusega spektrite N1s piirkonnast võib järeldada, et madalama seoseenergiaga piik 398 eV kuulub tõenäoliselt püridiinsele lämmastikule ja kõrgema seoseenergiaga piik 401 eV juures võib kuuluda kvaternaarsele lämmastikule. CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT XPS spektrilt nähtavaid lämmastikupiike on varemalt täheldatud ka süsinikul, millele oli kantud tetrakis(pentafluorofenüül)porfüriinraudkloriid. Nende päritoluks peetakse MN₄ makrotsüklilise ühendi lagunemisel tekkivaid C-N-M ja C-N-Hx rühmi [45].

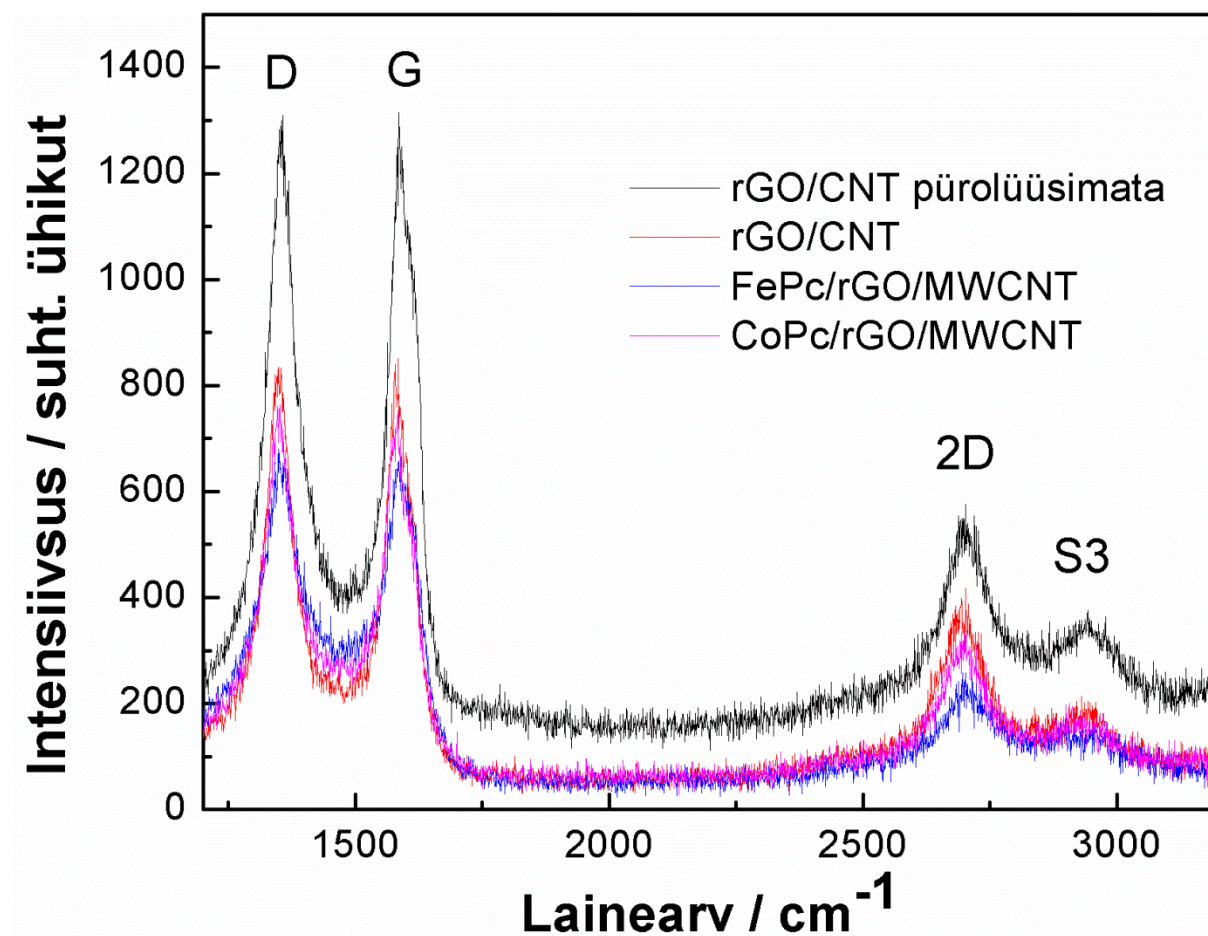
Spektril olev hapniku piik on põhjustatud erinevatest süsinik-hapniku rühmadest MWCNT pinnal [16]. Erinevalt lämmastiku piigist on hapniku korral raske määrata selle keemilist vormi, kuna seoseenergiad on väga sarnased. Erinevad uuringud on näidanud karboksüül- ja kinoonsete rühmade olemasolu nanotorudel. Seega võivad need ka CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT materjalidel olla O1s piigi põhjustajaks [46].



Joonis 4. Katalüsaatormaterjalide (a) CoPc/rGO/MWCNT ja (b) FePc/rGO/MWCNT röntgenfotoelektronspektid. Sisepaigutatud joonistel on toodud vastavate materjalide kõrglahutusega spektrid N1s piirkonnas.

Raman spektroskoopia on üks peamisi süsiniknanotorude ja grafeeni omaduste uurimise meetodeid. Süsiniknanotorude ja grafeeni uurimisel antud meetodiga leiti nende ühiseks omaduseks Brillouini tsoonis esinevate foononi piikide olemasolu. Mõõtmised viidi läbi defekti indutseeritud režiimil [47, 48]. CNT ja rGO materjalide Raman spektrid on täpsemalt avaldatud tööühma varasemates teadustöodes [16, 49]. Kõik proovid valmistati ränialustele.

Joonisel 5 on näha Ramani spektrit pürolüüsimata rGO/MWCNT, pürolüüsitud rGO/MWCNT, FePc/rGO/MWCNT ja CoPc/rGO/MWCNT komposiitmaterjalide korral.



Joonis 5. Ramani spekter pürolüüsimata rGO/MWCNT ja pürolüüsitud rGO/MWCNT, FePc/rGO/MWCNT ja CoPc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjalidest.

Süsinikmaterjale iseloomustatakse Raman spektris olevate D, G ja 2D piikide abil, mille lainearvud on vastavalt 1350, 1570-1585 ja 2640-2680 cm^{-1} . D piik on spektris materjali defektide olemasolu näitaja. 2D piik ei sõltu defektidest ning see on olemas ka siis, kui D piik puudub. G piik on põhjustatud C-C sideme venitamisest grafiitsetes materjalis ning on iseloomulik sp^2 -hübridiseeritud süsinikmaterjalidele. [50]

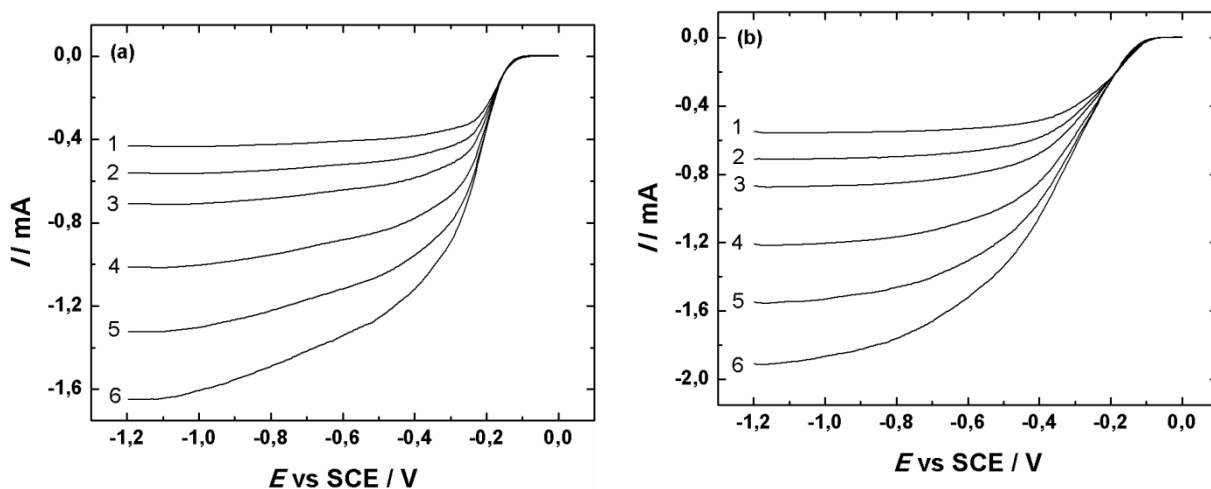
Piikide D ja G sarnane intensiivsus viitab uuritud materjali defektsusele. D ja G piigi intensiivsuste suhet (I_D/I_G) kasutatakse defektide või ebakorrapära uurimiseks [51, 52]. Pürolüüsimata rGO/CNT, pürolüüsitud rGO/CNT, FePc/rGO/MWCNT ja CoPc/rGO/MWCNT intensiivsuste suhted I_D/I_G on vastavalt 0,96, 0,99, 0,96 ja 0,98. Peaaegu muutumatud I_D/I_G suhted näitavad, et süsinikmaterjali modifitseerimine ei põhjusta

märkimisväärseid defekte. Komposiitmaterjalide laiad D ja G piigid koos silmapaistva 2D piigiga viitavad korralikule hübridisatsioonile.

3.3 Hapniku redutseerumine $\text{MN}_4/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ katalüsaatoritega modifitseeritud elektroodidel leeliselises keskkonnas

Elektrokatalüütiliste omaduste väljaselgitamiseks viidi MN_4 -maktrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT mõõtmised läbi pöörleva ketaselektroodi meetodil. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuriti $\text{CoPc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ ja $\text{FePc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ materjalidel, mis olid eelnevalt pürolüüsitud $800\text{ }^\circ\text{C}$ juures. Joonisel 6 on esitatud eksperimentaalsed pöörleva ketaselektroodi andmed hapniku redutseerumisest O_2 küllastatud $0,1\text{ M KOH}$ lahuses, millest on foonivool maha lahutatud. Polarisatsioonikõverad mõõdeti potentsiaalide vahemikus 0 kuni $-1,2\text{ V}$. Nagu võis ka eeldada, kasvavad polarisatsioonikõverate vooluväärtused pöörlemiskiiruse kasvuga. Samuti on näha, et O_2 redutseerumise alguspotentsiaal ei muutu erinevatel pöörlemiskiirustel, millest saab järeldada, et katalüsaatormaterjal ei ole katse käigus elektroodilt maha tulnud ja ei ole toimunud muutusi katalüsaatormaterjali endaga redutseerumisprotsessi käigus. Vaadates $\text{CoPc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ katalüsaatori lainealguspotentsiaali, mis on umbes $-0,1\text{ V}$, ja $\text{FePc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ materjali alguspotentsiaali, mis on $-0,07\text{ V}$, on see veidi negatiivsem kui kommertsiaalse Pt/C katalüsaatori redutseerumislaine alguspotentsiaal [42].

$\text{MN}_4/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ hapniku redutseerumise katalüütilist aktiivsust saab seletada rGO ja MWCNT komposiitmaterjali unikaalsete omadustega, mis võivad soodustada M-N_x ja teiste lämmastikurühmade kui aktiivsete tsentrite teket hapniku elektrokeemiliseks redutseerumiseks [53].



Joonis 6. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) CoPc/rGO/MWCNT ja (b) FePc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. ω : (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 and (6) 4600 p min^{-1} .

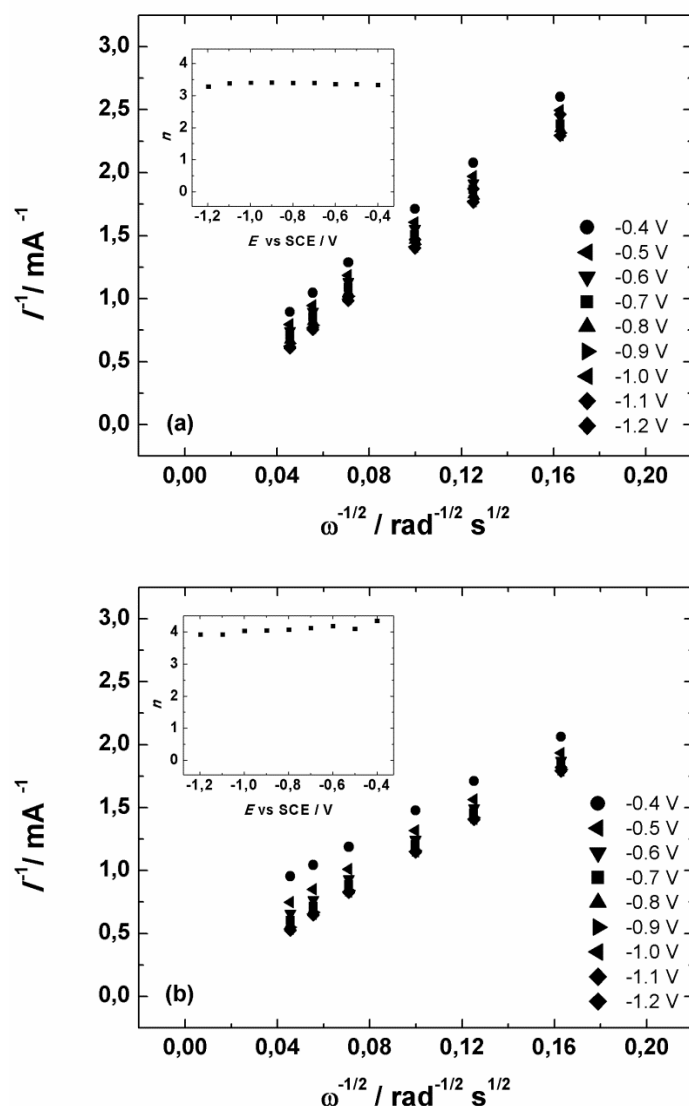
Üleminevate elektronide arvu (n) O_2 molekuli kohta arvutati Koutecky-Levichi (K-L) võrrandi abil [54]:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = -\frac{1}{nFAkc_{\text{O}_2}^b} - \frac{1}{0.62nFAD_{\text{O}_2}^{2/3}\nu^{-1/6}c_{\text{O}_2}^b\omega^{1/2}}, \quad (9)$$

kus I on mõõdetud vool, I_k kineetiline vool, I_d piiriline difusioonivool, k hapniku redutseerumise kiiruskonstant, n üleminevate elektronide arv ühe O_2 molekuli kohta, F on Faraday constant ($96485 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1}$), A elektroodi geomeetriline pindala ($0,2 \text{ cm}^2$), D_{O_2} hapniku difusioonikoefitsient ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [55], $c_{\text{O}_2}^b$ hapniku kontsentratsioon lahuses ($1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [55] ja ν lahuse kinemaatiline viskoossus ($0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [56]. D_{O_2} ja $c_{\text{O}_2}^b$ väärtused on toodud 0,1 M KOH lahuse korral.

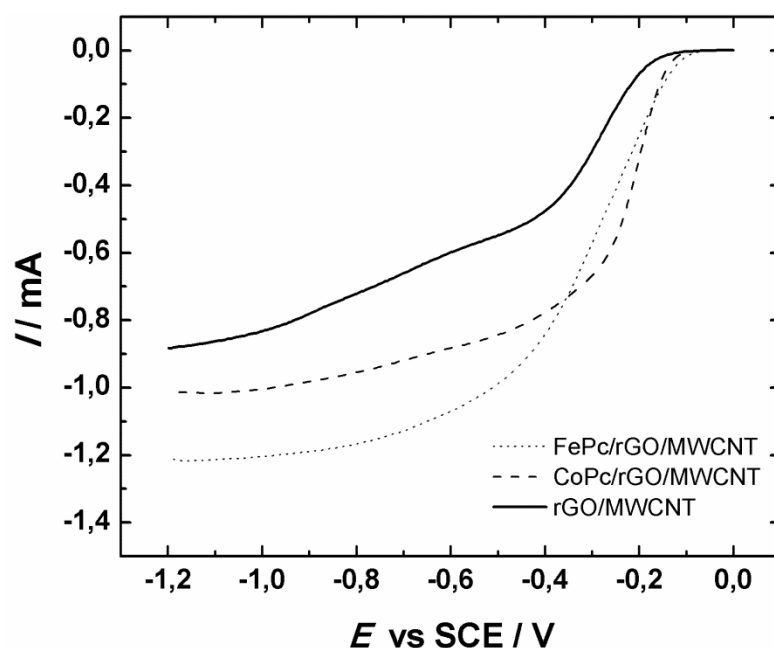
Joonistel 7a ja 7b on esitatud K-L sõltuvused pöörleva ketaselektroodi andmetest 0,1 M KOH lahuses vastavalt CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT modifitseeritud elektroodidele. Ekstrapoleeritud K-L sirged annavad telglõigu nulli lähedal, mis annab tunnistust sellest, et O_2 redutseerumine on peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud. Üleminevate elektronide arv n on näidatud jooniste 7a ja 7b sisse paigutatud joonistel. On näha, et materjali

CoPc/rGO/MWCNT korral on üleminevate elektronide arv ligikaudu kolm kõikide potentsiaalide juures. Seega toimub nii $2e^-$ kui $4e^-$ hapniku redutseerumine, kus tekib samaaegselt nii HO_2^- kui ka OH^- . FePc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjali puhul on üleminevate elektronide arv $n \approx 4$ kõikidel uuritud potentsiaalidel, mis näitab vaid H_2O tekkimist hapniku redutseerumisprotsessi käigus. Samuti näitab see, et antud materjali saab kasutada anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides.



Joonis 7. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel (a) CoPc/rGO/MWCNT ja (b) FePc/rGO/MWCNT materjalidega modifitseeritud elektroodidel 0,1 M KOH lahuses erinevatel potentsiaalidel. Üleminevate elektronide arvu n sõltuvus potentsiaalist on esitatud sisemistel joonistel.

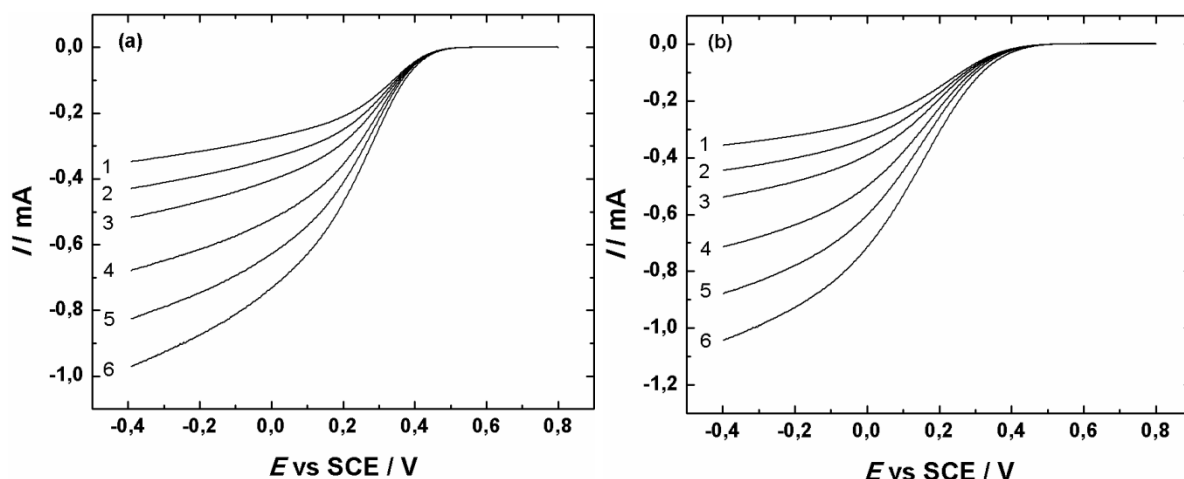
Joonisel 8 on võrreldud pöörleva ketaselekroodi andmeid, millel on näha lisaks MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT materjalile ka puhta rGO/MWCNT materjali elektrokatalüütilist aktiivsust aluselises keskkonnas. Ootuspäraselt on nii Co kui ka Fe ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT materjali elektrokatalüütiline aktiivsus hapniku redutseerumisel võrreldes puhta rGO/MWCNT alusmaterjaliga oluliselt paranenud. Võrreldes neid katalüsaatoreid aluselises keskkonnas, on näha, et FePc/rGO/MWCNT materjali katalüütiline aktiivsus on kõrgem kui CoPc/rGO/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodidel. Kõikide katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate alguspotentsiaal on sarnane, kuid MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT poollainepotentsiaal ($E_{1/2}$) on peaaegu 0,2 V võrra positiivsem võrreldes alusmaterjali rGO/MWCNT-ga. Samamoodi on MN_4 /rGO/MWCNT materjalide vooluväärtused kõrgemad kui puhtal rGO/MWCNT materjalil. Materjalide CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT kõrgeid vooluväärtusi saab seletada elektrokatalüütiliselt aktiivsete tsentrite tekkega kõrgetemperatuurilisel töötlemisel üle 650 °C [57, 58]. Kirjanduses on Ladouceuri jt poolt kindlaks tehtud, et pürolüüsitud materjal CoPc/XC-72 on kaks korda aktiivsem kui pürolüüsimata CoPc/XC-72 [59]. Katalüütilise aktiivsuse erinevust CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjalil võib seletada struktuurilise erinevusega nendes ühendites [60, 61].



Joonis 8. Puhta süsinikmaterjaliga ja MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT elektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$

3.4 Hapniku redutseerumine $\text{MN}_4/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ katalüsaatoritega modifitseeritud elektroodidel happelises keskkonnas

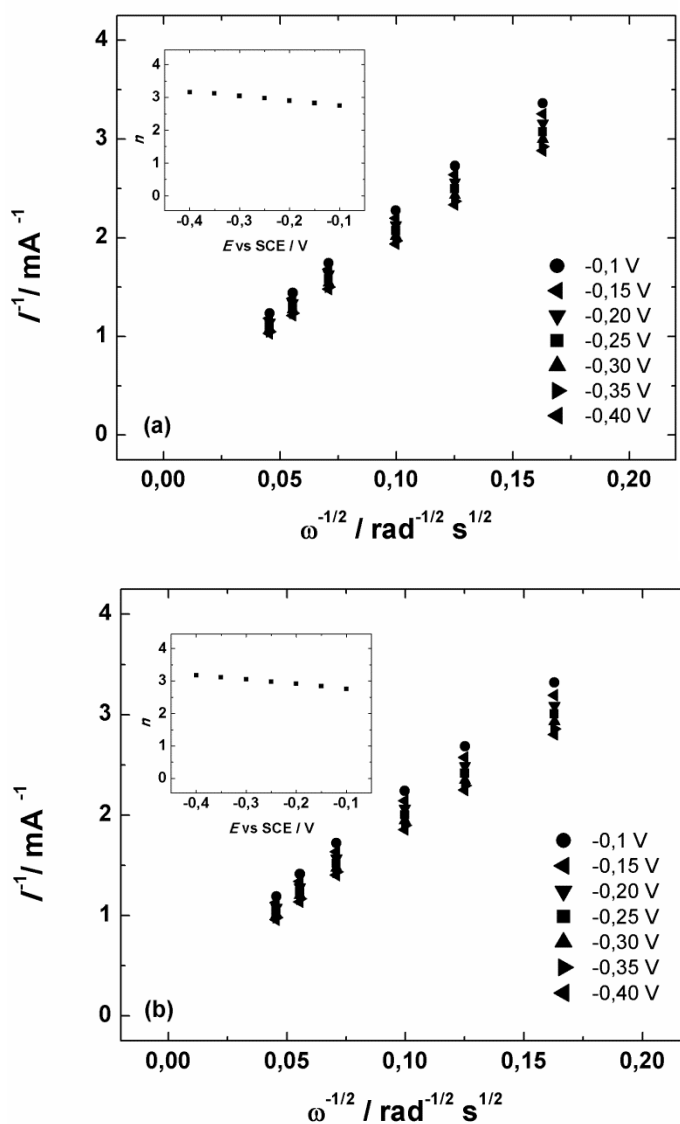
Hapniku redutseerumist MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT katalüsaatoritel uuriti ka happelises keskkonnas. Joonistel 9a ja 9b on näha vastavalt $\text{CoPc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ ja $\text{FePc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ materjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad, mis on mõõdetud hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses. Polariseerimiskõveratest on foonivool maha lahutatud. Mõlema katalüsaatormaterjali redutseerumislaine alguspotentsiaaliks on 0,5 V vs SCE. Uuritud potentsiaalide vahemikus ei tulnud polariseerimiskõverate puhul esile selget vooluplatood. Sellest saab järeldada, et need materjalid ei ole aktiivsed hapniku redutseerumise katalüsaatorid happelises keskkonnas. Küll aga võib öelda, et aluselises keskkonnas võiksid testitud katalüsaatormaterjalid leida praktilisi rakendusi.



Joonis 9. Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad materjaliga (a) $\text{CoPc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ ja (b) $\text{FePc}/\text{rGO}/\text{MWCNT}$ modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel hapnikuga küllastatud 0,5 M H_2SO_4 lahuses $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$. ω : (1) 360, (2) 610, (3) 960, (4) 1900, (5) 3100 and (6) 4600 min^{-1} .

Eksperimentaalseid andmeid analüüsiti K-L võrrandi (9) abil ning kasutati järgmisi konstante: D_{O_2} hapniku difusioonikoefitsient ($1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [62], $c_{\text{O}_2}^b$ hapniku kontsentratsioon lahuses ($1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) [62]. Andmed on 0,5 M H_2SO_4 lahuse kohta.

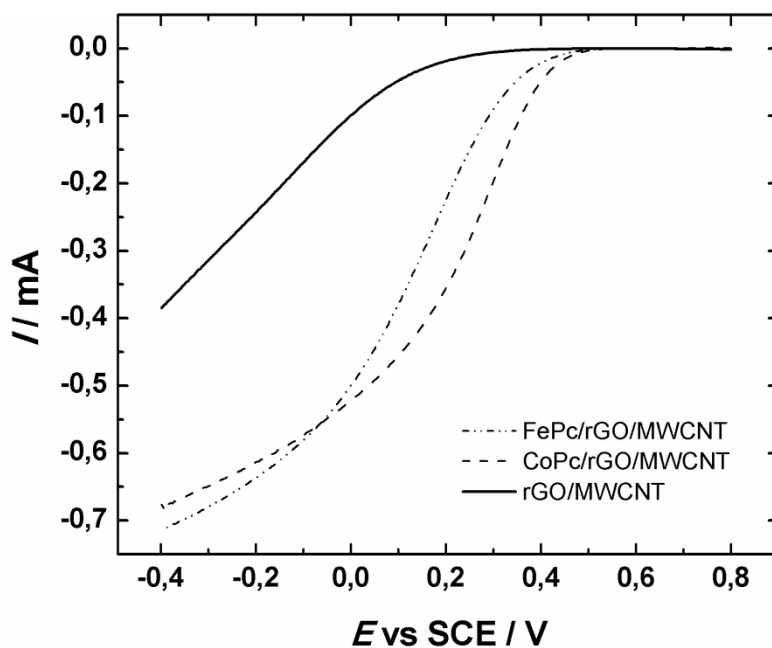
Joonistel 10a ja 10b on esitatud K-L sõltuvused pöörleva ketaselektroodi andmetest 0,5 M H_2SO_4 lahuses vastavalt CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT modifitseeritud elektrootide korral. Joonistelt on näha, et üleminevate elektronide arv on umbes kolm kogu uuritud potentsiaalide vahemikus.



Joonis 10. Koutecky-Levichi sõltuvus hapniku redutseerumisel (a) CoPc/rGO/MWCNT ja (b) FePc/rGO/MWCNT materjalidega modifitseeritud elektrootidel 0,5 M H_2SO_4 lahuses erinevatel potentsiaalidel. Üleminevate elektronide arvu n sõltuvus potentsiaalist on esitatud sissepaigutatud joonistel.

Joonisel 11 on võrreldud MN_4 -makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT ja puhta rGO/MWCNT materjaliga kaetud klaassüsinikelektrootide polarisatsioonikõveraid happelises keskkonnas. $E_{1/2}$ väärtused on puhta rGO/MWCNT ja modifitseeritud materjali

MN₄/rGO/MWCNT korral drastiliselt erinevad, erinedes peaaegu 0,4 V ulatuses. Samasugune erinevus on ka vooluväärtuste osas, kus CoPc/rGO/MWCNT ja FePc/rGO/MWCNT katalüsaatoritel on tunduvalt suuremad vooluväärtused kui modifitseerimata rGO/MWCNT materjalil. Arvatakse, et hapniku redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus on põhjustatud metalliiooniga seotud lämmastiku aatomitest [59]. Kuigi kirjanduses on vasturääkivusi, et metalli nanoosakesed süsinikmaterjali pinnal on seotud katalüütilise aktiivsusega ja samal ajal on väidetud, et lämmastik ei ole seotud katalüütiliselt aktiivsete tsentritega hapniku redutseerumiseks, on ilmselge, et koos moodustavad nad kõrge katalüütilise aktiivsusega tsentrid hapniku redutseerumiseks. Eriti on see nähtav happelises keskkonnas [63], kus metalli aatomite mõju on rohkem silmatorkav kui aluselises keskkonnas. Sellegipoolest näitavad ftalotsüaniiniga modifitseeritud katalüsaatorid happelises keskkonnas võrreldes aluselise keskkonnaga tagasihoidlikku elektrokatalüütilist aktiivsust. Madala katalüütilise aktiivsuse põhjused happelises keskkonnas pole veel täiesti selged. Sellest arusaamiseks tuleb tööd jätkata, et välja selgitada täpne hapniku redutseerumise mehhanism ning elektrokatalüütilise aktiivsuse põhjused metallomakrotsüklitega modifitseeritud süsiniknanomaterjalidel.



Joonis 11. Puhta süsinikmaterjaliga ja MN₄-makrotsüklitega modifitseeritud rGO/MWCNT elektrodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad hapnikuga küllastatud 0,5 M H₂SO₄ lahuses. $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$.

KOKKUVÕTE

Bakalaureustöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist klaassüsinikelektroodile kantud MN_4 -makrotsükliitega modifitseeritud redutseeritud grafeenoksiidi (rGO) ja mitmeseinaliste süsiniknanotorude (MWCNT) komposiitmaterjalil nii happelises kui ka leeliselises lahuses pöörleva ketaselektroodi meetodil. Nii CoPc/rGO/MWCNT kui ka FePc/rGO/MWCNT pürolüüsi temperatuuril $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ inertgaasi voolus ilma märgatava kokkupaakumise efektita.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi hapnikuga küllastatud $0,1\text{ M KOH}$ ja $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ lahustes. Elektroodi pind modifitseeriti füüsikalise adsorptsiooni teel. MN_4 -makrotsükliitide ühenditega modifitseeritud rGO/MWCNT keemilist koostist analüüsi röntgenfotoelektron- ja mikro-Raman spektroskoopia meetodil. Röntgenfotoelektron-spektroskoopia tulemused näitasid ftalotsüaniini tsükli lagunemist pürolüüsil ning elektrokatalüütiliselt aktiivsete tsentrite tekkimist. Materjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi ja läbistuselektronmikroskoobi abil. Tulemused näitasid, et materjal oli suuremas osas hästi disperseerunud ning aglomereerumist oli märgata vaid vähesel määral.

Elektrokeemilistel mõõtmistel selgus, et mõlema ftalotsüaniiniga modifitseeritud rGO/MWCNT materjalid olid katalüütiliselt aktiivsed ja seda eriti aluselises keskkonnas. Ekstrapoleeritud Koutecky-Levichi analüüs näitas, et CoPc materjalil toimub üheaegselt nii kahe- kui ka neljalektroniline hapniku redutseerumine samal ajal kui kõige aktiivsemal FePc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjalil toimub kogu mõõdetud potentsiaalide vahemikus 4-elektroniline O_2 redutseerumine, mis viitab H_2O tekkele ning on eelistatud reaktsioon ka kütuseelemendi tingimustes.

Seega võib öelda, et pürolüüsitud FePc/rGO/MWCNT katalüsaatormaterjalil on olemas potentsiaal leida praktilist rakendust aluselistes kütuseelementides tänu oma kõrgele katalüütilisele aktiivsusele.

Oxygen electroreduction on MN_4 macrocycle modified graphene/multi-walled carbon nanotube composites

Karl Kalev Türk

SUMMARY

In this work the electroreduction of oxygen was studied on glassy carbon electrodes modified with non-noble metal electrocatalysts. Co phthalocyanine and Fe phthalocyanine were physically adsorbed on the surface of reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube composites. Both of these catalyst materials were pyrolysed at 800 °C without presenting any signs of restacking of graphene.

The electrocatalytic activity of these catalysts towards the oxygen reduction reaction was explored by the rotating disk electrode method in 0.1M KOH and 0.5 M H_2SO_4 solutions.

The surface composition of rGO/MWCNT supported Co and Fe phthalocyanines was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and micro-Raman spectroscopy. The XPS results showed decomposition of the phthalocyanine ring because of the heat-treatment and the formation of electrocatalytically active surface sites. The surface morphology was investigated by scanning and transmission electron microscopies. Results show that major restacking of catalyst materials have been avoided by surface masking of graphene sheets with carbon nanotubes.

It was demonstrated that the studied catalysts were electrochemically active for oxygen reduction reaction in both solutions, especially in alkaline. The extrapolated Koutecky-Levich analysis showed that on the CoPc/rGO/MWCNT material H_2O_2 and H_2O are produced simultaneously. The most active catalyst was FePc/rGO/MWCNT where the value of n was 4 in whole the range of potentials studied, which indicates the production of water in the oxygen reduction reaction. Four electron reduction is preferred in fuel cell conditions.

It can be concluded that pyrolysed FePc/rGO/MWCNT has a potential to find practical applications in alkaline fuel cells due to high catalytic activity.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. R. Adžić, J. Lipkowski, P.N.Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp. 197.
2. E. Yeager, *J. Mol, Cat*, 1986, pp. 5.
3. M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, B.E. Conway, J.O.M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E.W. (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol 7, Plenum Press, New York, 1983, p. 301.
4. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
5. J.-P.Dodelet, Z. Chen, J. Zhang, *Non-noble metal fuel cell catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014, pp. 169
6. R.R. Chen, H.X. Li, D. Chu, G.F. Wang, Unraveling oxygen reduction reaction mechanisms on carbon-supported Fe-phthalocyanine and Co-phthalocyanine catalysts in alkaline solutions, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 20689-20697.
7. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
8. Y. Shao, G. Yin, J. Wang, Y. Gao, P. Shi, Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction, *J. Power Sources*, 161 (2006) 47-53.
9. P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon*, 75 (2014) 5-42.
10. L.N. Ramavathu, K.K. Maniam, K. Gopalram, R. Chetty, Effect of pyrolysis temperature on cobalt phthalocyanine supported on carbon nanotubes for oxygen reduction reaction, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 945-951.
11. H. Huang, W.K. Zhang, M.C. Li, Y.P. Gan, J.H. Chen, Y.F. Kuang, Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 593-599.
12. P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, J.A. Alonso, P.M. Ajayan, Improved charge transfer at carbon nanotube electrodes, *Adv. Mater.* 11 (1999) 154-157.
13. G.L. Che, B.B. Lakshmi, E.R. Fisher, C.R. Martin, Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, *Nature*, 393 (1998) 346-349.
14. G. Wu, P. Zelenay, Nanostructured nonprecious metal catalysts for oxygen reduction reaction, *Accounts Chem. Res.* 46 (2013) 1878-1889.
15. I. Kruusenberg, L. Matisen, H. Jiang, M. Huupola, K. Kontturi, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on double-walled carbon nanotube modified

- glassy carbon electrodes in acid and alkaline solutions, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 920-923.
16. I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon*, 49 (2011) 4031-4039.
 17. L. Vaisman, H.D. Wagner, G. Marom, The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 128 (2006) 37-46.
 18. D.P. He, Y.L. Jiang, H.F. Lv, M. Pan, S.C. Mu, Nitrogen-doped reduced graphene oxide supports for noble metal catalysts with greatly enhanced activity and stability, *Appl. Catal. B-Environ.* 132 (2013) 379-388.
 19. G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 270-274.
 20. K. Tanaka, S. Iijima (Eds), in *Carbon Nanotubes and graphene*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 297, 341-34.
 21. C.H. Choi, M.W. Chung, H.C. Kwon, J.H. Chung, S.I. Woo, Nitrogen-doped graphene/carbon nanotube self-assembly for efficient oxygen reduction reaction in acid media, *Appl. Catal. B-Environ.* 144 (2014) 760-766.
 22. D.A.C. Brownson, L.J. Munro, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Electrochemistry of graphene: Not such a beneficial electrode material?, *R.Soc. Chem. Adv.* 1 (2011) 978-988.
 23. D.C. Higgins, M.A. Hoque, F. Hassan, J.Y. Choi, B. Kim, Z.W. Chen, Oxygen reduction on graphene-carbon nanotube composites doped sequentially with nitrogen and sulfur, *Acs Catalysis*, 4 (2014) 2734-2740.
 24. V. Sridhar, I. Lee, H.-H. Chun, H. Park, Microwave synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes anchored on graphene substrates, *Carbon*, 87 (2015) 186-192.
 25. Z.P. Jin, H.G. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Liu, X.J. Xu, S.M. Huang, Metal-free selenium doped carbon nanotube/graphene networks as a synergistically improved cathode catalyst for oxygen reduction reaction, *Nanoscale*, 4 (2012) 6455-6460.
 26. S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon*, 73 (2014) 361-370.

27. H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Organic dyestuffs as catalysts for fuel cells, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 133-181.
28. E. Claude, T. Addou, J.M. Latour, P. Aldebert, A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disk electrode and its application to oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57-64.
29. E.H. Yu, S. Cheng, B.E. Logan, K. Scott, Electrochemical reduction of oxygen with iron phthalocyanine in neutral media, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 705-711.
30. P. Bogdanoff, I. Herrmann, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, S. Fiechter, H. Tributsch, Probing structural effects of pyrolysed CoTMPP-based electrocatalysts for oxygen reduction via new preparation strategies, *J. New Mat. Elect. Sys.* 7 (2004) 85-92.
31. G. Lalande, G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Catalytic activity and stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 61 (1996) 227-237.
32. C. Medard, M. Lefevre, J.P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3202-3213.
33. H. Meng, N. Larouche, M. Lefevre, F. Jaouen, B. Stansfield, J.P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH_3 and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6450-6461.
34. V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, W. Oberhauser, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, Single-site and nanosized Fe-Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2519-2529.
35. V.S. Bagotskii, M.R. Tarasevich, K.A. Radyushkina, O.A. Levina, S.I. Andrusheva, Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte, *J. Power Sources*, 2 (1978) 233-240.
36. K. Wiesener, N_4 -chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1073-1078.
37. S.N.S. Goubert-Renaudin, X.L. Zhu, Carbon-supported cobalt oxide nanoparticles cobalt porphyrin for oxygen reduction in acids: Insights on reactivity, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B426-B429.

38. F. Langa, M.J. Gomez-Escalonilla, P. de la Cruz, Carbon nanotubes and porphyrins: an exciting combination for optoelectronic devices, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, 11 (2007) 348-358.
39. H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin-nanotube nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 481-485.
40. J.F. Silva, S. Griveau, C. Richard, J.H. Zagal, F. Bedioui, Glassy carbon electrodes modified with single walled carbon nanotubes and cobalt phthalocyanine and nickel tetrasulfonated phthalocyanine: Highly stable new hybrids with enhanced electrocatalytic performances, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1629-1634.
41. J.H. Zagal, S. Griveau, K.I. Ozoemena, T. Nyokong, F. Bedioui, Carbon nanotubes, phthalocyanines and porphyrins: attractive hybrid materials for electrocatalysis and electroanalysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 2201-2214.
42. I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 4406-4412.
43. W.S. Hummers, Jr., R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339.
44. J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, 24 (2008) 10560-10564.
45. A. Widelov, R. Larsson, Esca and electrochemical studies on pyrolyzed iron and cobalt tetraphenylporphyrins, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 187-197.
46. A.T. Masheter, L. Xiao, G.G. Wildgoose, A. Crossley, H.J.C. John, R.G. Compton, Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels, *J. Mat. Chem.* 17 (2007) 3515-3524.
47. C. Thomsen, S. Reich, Raman scattering in carbon nanotubes, *Light Scattering in Solids IX: Novel Materials and Techniques*, 108 (2007) 115-235.
48. M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, *Annu. Rev. Condens. Mat. Phys.* Vol 1, 1 (2010) 89-108.
49. I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported MN_4 macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18-22.

50. H.B. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *Acs Catal.* 2 (2012) 781-794.
51. V.B. Parambath, R. Nagar, K. Sethupathi, S. Ramaprabhu, Investigation of spillover mechanism in palladium decorated hydrogen exfoliated functionalized graphene, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15679-15685.
52. B.P. Vinayan, R. Nagar, V. Raman, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreya, S. Ramaprabhu, Synthesis of graphene-multiwalled carbon nanotubes hybrid nanostructure by strengthened electrostatic interaction and its lithium ion battery application, *J. Mat. Chem.* 22 (2012) 9949-9956.
53. M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J.P. Dodelet, Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells, *Science*, 324 (2009) 71-74.
54. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd Edition, Wiley, New York, 2001.
55. R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287-297.
56. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, CRC Press, Boca Raton, 2001.
57. H. Kalvelage, A. Mecklenburg, U. Kunz, U. Hoffmann, Electrochemical reduction of oxygen at pyrolyzed iron and cobalt N₄-chelates on carbon black supports, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 803-807.
58. P. Guerec, M. Savy, J. Riga, Oxygen reduction in acidic media catalyzed by pyrolyzed cobalt macrocycles dispersed on an active carbon: The importance of the content of oxygen surface groups on the evolution of the chelate structure during the heat treatment, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 743-753.
59. M. Ladouceur, G. Lalande, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignardbailey, M.L. Trudeau, R. Schulz, Pyrolyzed cobalt phthalocyanine as electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1974-1981.
60. A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jousselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon*, 49 (2011) 4839-4847.
61. S. Yamazaki, Y. Yamada, T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, Estimation of specific interaction between several Co porphyrins and carbon black: its

influence on the electrocatalytic O₂ reduction by the porphyrins, J. Electroanal. Chem., 576 (2005) 253-259.

62. S. Gottesfeld, I.D. Raistrick, S. Srinivasan, Oxygen reduction kinetics on a platinum rde coated with a recast nafion1 film, J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 1455-1462.
63. M.C.M. Alves, J.P. Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur, G. Tourillon, Origin of the electrocatalytic properties for O₂ reduction of some heat-treated polyacrylonitrile and phthalocyanine cobalt compounds adsorbed on carbon-black as probed by electrochemistry and x-ray absorption-spectroscopy, J. Phys. Chem. 96 (1992) 10898-10905.

TÄNUAVALDUS

Täna oma juhendajaid Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit lõputöö juhendamise eest. Samuti avaldan tänu Jayanta Mondalile redutseeritud grafeenoksiidi eest ning Jekaterina Kozlovale, Protima Rauwelile ja Leonard Matisenile, kes teostasid katalüsaatormaterjalide pinna ja koostise uuringud.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Karl Kalev Türk,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine MN₄ makrotsükliliste ühenditega modifitseeritud süsiniknanomaterjalidel,

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg ja Kaido Tammeveski,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2015**